Ueber innere Komplexsalze des Eisens

*

Inaugural-Dissertation

verfaßt und einer
Hohen Philosophischen Fakultät
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt von

Wilhelm Seebode
aus Landau in der Pfalz

1936
Buchdruckerei Fritz & Rappert, Ochsenfurt am Main.

Referent: Professor Dr. B. Emmert

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Professor Dr. B. EMMERT in der Zeit vom November 1933 bis November 1935 ausgeführt.

Ich komme gern der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor D. BRUNO EMMERT für seine vielseitigen Anregungen und wertvolle Unterstützung an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Dem Institutsvorstand, Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. O. DIMROTH bin ich gleichfalls für das mir bewiesene Vertrauen zu großem Dank verpflichtet.

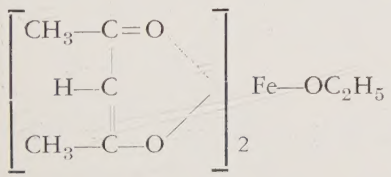
Von den Metallalkoholaten sind schon seit längerer Zeit bekannt: die Alkoholate der einfachen Alkohole mit den Alkali- und Erdalkalimetallen, sowie mit Aluminium und Thallium, ferner die an sich weniger wichtigen Alkoholate des Zinks, des Zinns und des Bleis.

Das für das Folgende wichtige Äthylat des dreiwertigen Eisens wurde von GRIMEAUX[1]), wenn auch zunächst nur in *Lösung*, durch Einwirkung von trockenem, wasserfreiem Eisen(III)-chlorid auf Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung und nachfolgendem Abfiltrieren des ausfallenden Natriumchlorids erhalten. GRIMEAUX selbst gibt an, daß diese Lösung wegen ihres trüben Aussehens durch Spuren von Wasser mehr oder weniger hydrolysiert sein müsse.

Erst 1929 gelang es P. A. THIESSEN und O. KOERNER[2]) das Eisen-(III)-äthylat einwandfrei in kristallisierter Form herzustellen. Diese Autoren hielten sich dabei im großen und ganzen an die Methode von GRIMEAUX, nur wurden Wasserspuren noch viel sorgfältiger ausgeschlossen.

Alle Metallalkoholate zeichnen sich durch eine beträchtliche Empfindlichkeit gegenüber Säuren und auch schon gegen Feuchtigkeit aus. An der Luft zersetzen sich diese Verbindungen daher in kurzer Zeit, das Eisen-(III)-äthylat sogar fast augenblicklich.

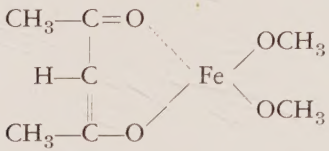
Wesentlich beständiger in ihrem Verhalten gegen Feuchtigkeit zeigt sich dagegen eine andere Gruppe von Alkoholaten: nämlich die der Alkoholate innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens, z. B.: das Di-(acetylaceton)-Ferriäthylat:



Formel I

[1]) E. GRIMEAUX: C. r. **98**, 105 (1884).
[2]) P. A. THIESSEN und O. KOERNER: Z. f. anorg. Chemie, **180**, 65 (1929).

oder das Acetylaceton-Ferridimethylat:



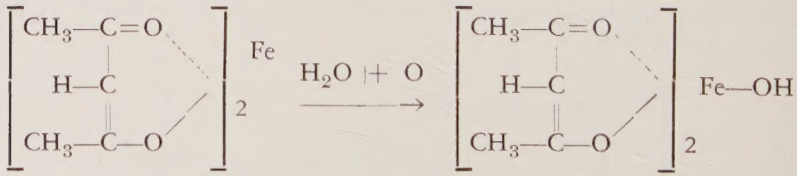
Formel **II**

Diese Körperklasse wurde vor kurzem von EMMERT und JACOB[3]) beschrieben.

Man kann sich diese Verbindungen dadurch entstanden denken, daß das Ferri-Eisen nur eine oder zwei von seinen drei Valenzen gegen Alkoxylreste betätigt, mit seinen restlichen Valenzen dagegen innerkomplex an 1,3-Diketone, 1,3-Ketocarbonsäureester oder 1,2-Oxyaldehyde gebunden ist.

EMMERT und JACOB haben, nach einigen Vorversuchen von EMMERT und AMRHEIN, diese Alkoholate erhalten, als sie die Rückstände in alkoholischer Lösung quantitativ durchgeführter Oxydationsversuche von Innerkomplexsalzen des zweiwertigen Eisens untersuchten.

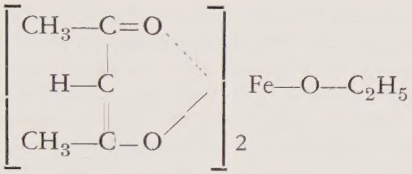
Schon EMMERT und JARCZYNSKI[4]) hatten abgewogene Mengen der von ihnen entdeckten Innerkomplexsalze des zweiwertigen Eisens, gelöst in absolutem Äthylalkohol, mit trockenem, gasförmigem Sauerstoff in einer geeigneten Apparatur oxydiert und durch Messung des Sauerstoffverbrauchs festgestellt, daß mehr Sauerstoff aufgenommen wurde, als der Überführung des Eisens von der Ferro- in die Ferri-Stufe entspricht. Es wird also Sauerstoff aktiviert, der dann die organische Substanz, voraussichtlich das Lösungsmittel (den Alkohol), angreift. Bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte fanden EMMERT und JACOB unerwarteterweise, daß neben Acetylaceton-Eisen(III) eine orangerote Substanz, nämlich das Äthylat, entstanden war. Was nun den Mechanismus dieser Reaktion anbelangt, so ziehen EMMERT und JACOB folgende Möglichkeiten in Betracht[5]):



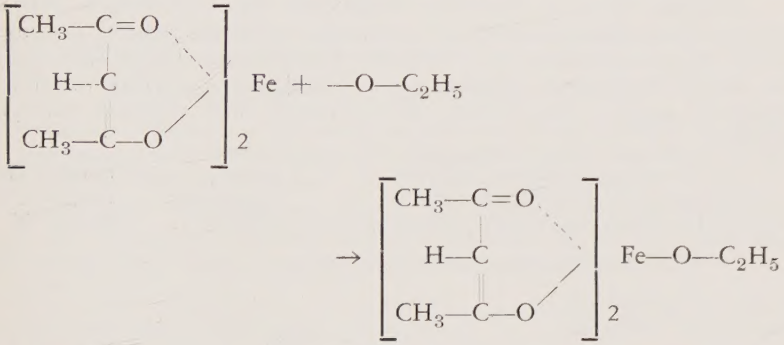
worauf sich das Di-(acetylaceton)-Ferrihydroxyd unter Wasseraustritt zum Äthylat umsetzt:

---

[3]) EMMERT und JACOB: B **67**, 286 (1934).
[4]) B. EMMERT und R. JARCZYNSKI: B. **64**, 1074 (1931).
[5]) B. EMMERT und E. JACOB: B. **67**, 286 (1934).



Oder: Die Reaktion kann eventuell auch so gedeutet werden, daß der Alkohol durch aktivierten Sauerstoff zum Radikal —O—C_2H_5 oxydiert und diese sich mit dem Acetylaceton-Eisen-(II) zusammenlagert:



Selbstverständlich verbraucht die Bildung des Alkoholats wie des Acetylaceton-Eisen (III) nur ein Äquivalent Sauerstoff, der Mehrverbrauch ist also, wie schon oben erwähnt, auf eine Oxydation der organischen Substanz (des Lösungsmittels) zu schieben.

Zur präparativen Darstellung dieser Alkoholate verfuhren die Autoren, ganz in Anlehnung an die quantitativen Versuche so, daß sie Innerkomplexsalze des zweiwertigen Eisens, oder ihrer leichter zugänglichen Additionsprodukte mit zwei Molen Pyridin, in der hinreichenden Menge des gewünschten Alkohols gelöst, mit gasförmigem, trockenem Sauerstoff behandelten. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung eingeengt, bis das gebildete Alkoholat auskristallisierte.

Emmert und Jacob haben folgende Verbindungen dargestellt und beschrieben:

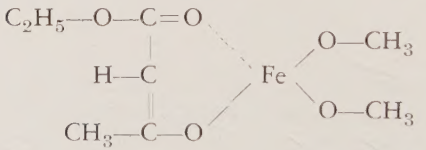
Di-(acetylaceton)-Ferriäthylat	orange	Formel I
Acetylaceton-Ferridimethylat	gelb	Formel II
Di-(benzoylaceton)-Ferrimethylat	gelbrot	analog Formel I
Di-(benzoylaceton)-Ferriäthylat	gelbrot	
Di-(benzoylaceton)-Ferributylat	gelbrot	
Di-(benzoylaceton)-Ferriphenolat	braun	
Di-(benzoylaceton)-Ferriglykolat	lachsrot	

Im folgenden wurde versucht, durch Anwendung weiterer Alkohole, oder überhaupt Substanzen mit ersetzbarem Wasserstoff einerseits, und anderer Innerkomplexverbindungen des zweiwertigen Eisens andrerseits, weitere Alkoholate dieser Art herzustellen. Zunächst war von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die bei den einzelnen Alkoholaten verschiedene Anzahl der eintretenden Alkoxylgruppen von den beiden Komponenten — Alkohol und Innerkomplexsalz des Eisens, beziehungsweise dessen organischen Resten — abhängig ist. Weiterhin sollte eine möglichst große Anzahl solcher Alkoholate auf ihr Verhalten gegenüber Ketonreagentien wie Phenylhydrazin, Semicarbazid und o-Phenylendiamin geprüft werden.

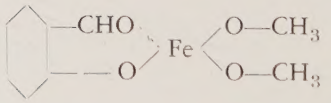
Zunächst seien die Methylate beschrieben. Um ein Beispiel der Darstellung zu erwähnen, wurde das Acetessigester-Ferridimethylat gewonnen, indem wie bei der früheren Arbeit von EMMERT und JACOB Sauerstoff in die methylalkoholische Lösung der Acetessigester-Eisen(II)-Verbindung eingeleitet wurde. Auf analoge Weise wurden noch folgende Methylate erhalten:

1)	Acetessigester-Ferridimethylat	braun	Formel III
2)	Salicylaldehyd-Ferridimethylat	gelbbraun	Formel IV
3)	Di-(dibenzoylmethan)-Ferrimethylat	gelbrot	Formel V

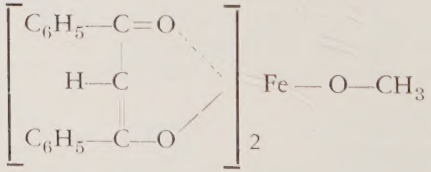
Sämtliche Substanzen sind tief farbig.



Formel **III**



Formel **IV**



Formel **V**

Als echte Innerkomplexsalze sind sie in Wasser nicht löslich, hydrolysieren daher auch nur langsam beim Überschichten mit Wasser. Im Hochvakuum über Chlorcalcium gut getrocknet, sind die drei Substanzen auch bei Luftzutritt lange Zeit haltbar.

Im folgenden sind nochmals alle bisher bekannten innerkomplexen Ferri-methylate und ihre Farben aufgeführt:

1)	Acetylaceton-Ferridimethylat	gelb	EMMERT und JACOB
2)	Di-(benzoylaceton)-Ferrimethylat	gelbrot	EMMERT und JACOB
3)	Acetessigester-Ferridimethylat	braun	
4)	Salicylaldehyd-Ferridimethylat	gelbbraun	
5)	Di-(dibenzoylmethan)-Ferrimethylat	gelbrot	

Es haben also die Dimethylate gelbe, die Monomethylate dagegen rote Grundfarbe.

Auf gleiche Weise wurden Äthylate dargestellt. Es gelang mir hier folgende Verbindungen zu gewinnen:

Di-(salicylaldehyd)-Ferriäthylat	dunkelpurrrot
Di-(dibenzoylmethan)-Ferriäthylat	rotorange

Die Formeln der beiden Stoffe analog Formel I.

Dagegen mißlang aus unbekannten Gründen, trotz mehrerer Versuche, die Isolierung eines Acetessigester-Ferriäthylates. Zum mindesten erhielt ich kein kristallisiertes Produkt, sondern nur amorphe Körper.

Auch diese Verbindungen zeigen, was Löslichkeit und Farbe anbelangt, die Eigenschaften echter Innerkomplexsalze. Es sei auch hier eine Zusammenstellung aller bisher bekannter Äthylate gegeben:

Di-(acetylaceton)-Ferriäthylat	orange	EMMERT und JACOB
Di-(benzoylaceton)-Ferriäthylat	gelbrot	EMMERT und JACOB
Di-(salicylaldehyd)-Ferriäthylat	dunkelpurrrot	
Di-(dibenzoylmethan)-Ferriäthylat	rotorange	

Es fällt auf, daß nur *Mono*-äthylate gewonnen werden konnten. Die Grundfarbe der Äthylate ist rot und entspricht somit der der *Mono*-methylate, weicht aber von der Grundfarbe der Dimethylate, gelb, ab.

Im Hochvakuum gut getrocknet, sind diese Stoffe ebenfalls an der Luft lange Zeit haltbar.

Da unter Anwendung stets sehr ähnlicher Versuchsbedingungen beim Methylalkohol häufig (nicht immer) *Dimethylate* gebildet werden, beim Äthylalkohol dagegen nur *Monoäthylate*, so schien es besonders interessant, weitere Alkohole heranzuziehen und auf ihre Reaktionsfähigkeit zu prüfen.

Über den n-Butylalkohol liegen gewisse Erfahrungen vor (EMMERT und JACOB), nämlich: Mit Acetylaceton-Eisen(II) entstand nicht das gesuchte n-Butylat, sondern Acetylaceton-Eisen(III). Mit Benzoylaceton erhielten sie Di-(benzoylaceton)-Ferri-n-butylat. So war also von rein aliphatischen Alkoholen wenig neues zu erwarten.

Im folgenden machte ich Versuche mit Benzylalkohol. Da dieser gewisse Ähnlichkeit mit dem Methylalkohol besitzt, weil der Wasserstoff der Hydroxylgruppe eine gleiche, stark ausgeprägte Beweglichkeit zeigt, schien er mir für weitere Versuche am besten geeignet. Was die Darstellung der

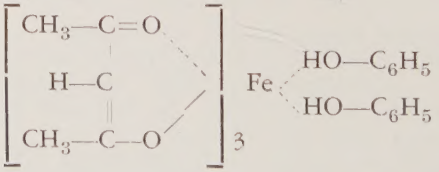
Benzylate anbelangt, so zeigte sich hier insofern eine merkwürdige Schwierigkeit, als die Ausbeuten weitgehend von der Qualität des Benzylalkohols abhängig war, ja bei gleicher Qualität sich noch Verschiedenheiten bei verschiedenen Lieferungen zeigten. Am besten verlief die Reaktion mit „Benzylalkohol reinst" von E. Merck, „Präparate für wissenschaftliche Zwecke". Bei anderen Sorten trat auch nach weiterer Reinigung die Bildung von Tri-(diketon)-Eisen(III) stark oder ganz in den Vordergrund.

Bisher waren solche Benzylate noch unbekannt. Hier eine Aufstellung der von mir dargestellten Benzylate innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens:

Di-(acetylaceton)-Ferribenzylat	dunkelgelb	Formeln analog I
Di-(benzoylaceton)-Ferribenzylat	gelborange	
Di-(dibenzoylmethan)-Ferribenzylat	rotorange	

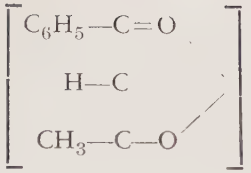
Alle diese Stoffe sind in Wasser unlöslich, besitzen tiefe Färbung und lösen sich in organischen Lösungsmitteln. Die Löslichkeit ist gut in Benzylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin, schlecht in Methyl- und Äthylalkohol, sehr gering in Petroläther. Außerdem nimmt sie in der Reihenfolge: Acetylaceton, — Benzoylaceton, — Dibenzoylmethan stark ab. Es ist also festzustellen, daß mit der Zahl der in die Innerkomplexkomponente eintretenden Phenylreste, eine starke Abnahme der Löslichkeit, sowie eine deutliche Verschiebung der Grundfarbe von Gelb nach Rot verbunden ist. Dargestellt werden konnten nur Monobenzylate. Eine Ähnlichkeit im Verhalten mit dem Methylalkohol tritt also nicht in Erscheinung.

Anschließend an die aliphatischen Alkohole versuchte ich die Darstellung von Phenolaten. EMMERT und JACOB hatten schon Versuche dieser Art angestellt. Ein Phenolat des Acetylaceton-Eisens konnte nicht erhalten werden. Bei der Oxydation einer Lösung von Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Phenol in trockenem Benzol ließ sich nur eine Additionsverbindung des Acetylaceton-Eisens(III) mit zwei Molen Phenol isolieren. Formel:



Formel **VI**

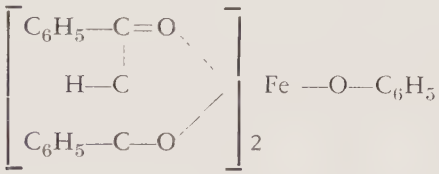
Mit Benzoylaceton erhielten die beiden Autoren dagegen ein Phenolat von der Formel:



Formel **VII**

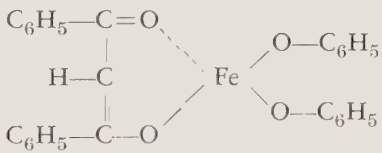
Also: Di-(—benzoylaceton)-Ferriphenolat.

Wegen der Ähnlichkeit des Dibenzoylmethans mit dem Benzoylaceton im Verhalten ihrer Eisenkomplexe gegen die aliphatischen Alkohole, glaubte ich durch Oxydation einer Lösung von Dibenzoylmethan-Eisen (II) + 2 Pyridin und Phenol in getrocknetem Benzol in Einklang mit der entsprechenden Benzoylaceton-Verbindung, [Di-(benzoylaceton)-Ferriphenolat], ein Monophenolat des Dibenzoylmethan-Eisens, also



[Di-(dibenzoylmethan)-Ferriphenolat]

erwarten zu dürfen. Dagegen ergab die Elementaranalyse Werte, die eindeutig auf die Verbindung: Dibenzoylmethan-Ferridiphenolat hinwiesen:



Es trat also bei der Acetylacetonverbindung überhaupt *kein* Phenol in den Komplexkern, bei der Benzoylacetonverbindung *ein* Mol, und bei der Dibenzoylmethanverbindung *zwei* Mole Phenol. Es sind demnach folgende Verbindungen mit Phenol bekannt:

Di-(benzoylaceton)-Ferriphenolat	braun	EMMERT und JACOB
Dibenzoylmethan-Ferriphenolat	rotbraun	
sowie eine Additionsverbindung:		
Acetylaceton-Eisen(III) + 2 Phenol	rot	EMMERT und JACOB.

8-Oxychinolin liefert mit 1,3-Diketon-Eisen(II)-Salzen resp. deren Additionsverbindungen mit zwei Molen Pyridin bei der Oxydation in jedem Falle das schon bekannte Eisen(III)-8-oxychinolat in schönen grün-

schwarzen Nadeln[6]). Letztere Substanz läßt sich auch aus den verschiedenen Tri-(1,3-diketon)-Eisen(III)-Verbindungen und 8-Oxychinolin gewinnen. In all diesen Fällen verdrängt also das Oxychinolin das Diketon, was auf eine größere Affinität des Eisens zu Oxychinolin schließen läßt.

Mit mehrwertigen Phenolen zeigten sich schon von vorneherein unerwartete Schwierigkeiten. Resorzin und Hydrochinon besitzen eine zu geringe Löslichkeit in trockenem Benzol, ebenso Pyrogallol und Phlorogluzin. Als weitere Lösungsmittel wurden versucht: Aceton, Äthyläther und Pyridin, aber aus diesen Lösungsmitteln war nur das jeweilige Tri-(1,3-diketon)-Eisen(III)-salz zu isolieren. So mußten also diese Versuche aufgegeben werden.

Brenzkatechin löst sich zwar in Benzol, doch verdrängt es die Diketon-Komponente ähnlich wie 8-Oxychinolin anscheinend völlig und es entstehen schwarze Substanzen, deren Analysenbefund auf Brenzkatechin-Eisen(III) deutet.

Dagegen konnte ich *Additionsprodukte* von Acetylaceton-Eisen(III) mit diesen mehrwertigen Phenolen gewinnen, wenn ich die Komponenten in relativ *hoher* Konzentration aufeinander einwirken ließ. Ich erhielt sie also durch einfaches Zusammengießen gesättigter ätherischer Lösungen von äquivalenten Mengen des betreffenden Phenols und Acetylaceton-Eisen(III).

Folgende Additionsverbindungen habe ich dargestellt:

Acetylaceton-Eisen(III)	+ 1 Brenzkatechin	schwarz
Acetylaceton-Eisen(III)	+ 1 Hydrochinon	dunkelrot
Acetylaceton-Eisen(III)	+ 1 Resorzin	rot
Acetylaceton-Eisen(III)	+ ? Pyrogallol	schwarz
Acetylaceton-Eisen(III)	+ ? Phlorogluzin	rot.

Eine Additionsverbindung von Acetylaceton-Eisen(III) mit 2 Molen Phenol ist schon durch EMMERT und JACOB bekannt geworden. Diese Autoren erhielten sie durch Oxydation von Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Phenol in Benzol, sowie durch Synthese aus den Komponenten.

Die eben genannten Substanzen sind insofern merkwürdig, als das Acetylaceton-Eisen(III) nach Sättigung seiner sechs Koordinationsstellen noch weitere Additionsfähigkeit zeigt. Man ist wohl gezwungen, anzunehmen, daß die Addenten (Phenole) in einer „Zweiten Sphäre" stehen.

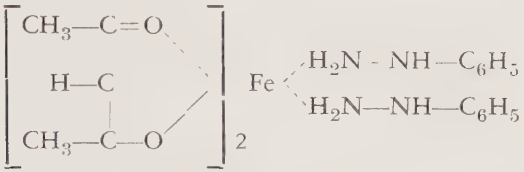
Da es mich interessierte, ob die Hydroxylgruppe in Oxysäuren ebenfalls unter Bildung von Alkoholaten reagiert, nahm ich eine Oxydation von Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin, Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin sowie Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin in Milchsäureäthylester als Lösungsmittel vor. In allen Fällen konnte ich jedoch nur die jeweilige Tri-(diketon)-Eisen(III)-Verbindungen erhalten. Ebenfalls in dieser Richtung verliefen Versuche mit Säureamiden, Säureimiden, und mit mehrwertigen Alkoholen. Die Versuche wurden ausgeführt mit Acetamid, Succinimid, Phthalimid, Pyrrol und Mannit.

[6]) R. BERG: J. pr. Chemie, **115**, 178 (1927).

Das Verhalten der Alkohole gegen Phenylhydrazin, Semikarbazid und o-Phenylendiamin.

EMMERT und SCHNEIDER haben in einer bisher noch unveröffentlichten Arbeit die Art der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylaceton-Eisen(III) und Benzoylaceton-Eisen(III) in absolut alkoholischer oder trocken benzolischer Lösung studiert. Sie fanden dabei, daß unter Reduktion des Eisens von der Ferri- zur Ferro-Stufe eine Additionsverbindung des innerkomplex an 1,3-Diketon gebundenen zweiwertigen Eisens mit zwei Molen Phenylhydrazin entsteht:

Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin.



Das an das Eisen gebundene Diketon ist also gegen die weitere Einwirkung des Phenylhydrazins geschützt.

Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich die *Alkoholate* des innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens gegen Phenylhydrazin verhalten.

Die Ausführung dieser Versuche hielt sich im wesentlichen an die Arbeitsmethoden von EMMERT und SCHNEIDER. Es wurde, um ein Beispiel zu geben, folgendermaßen verfahren:

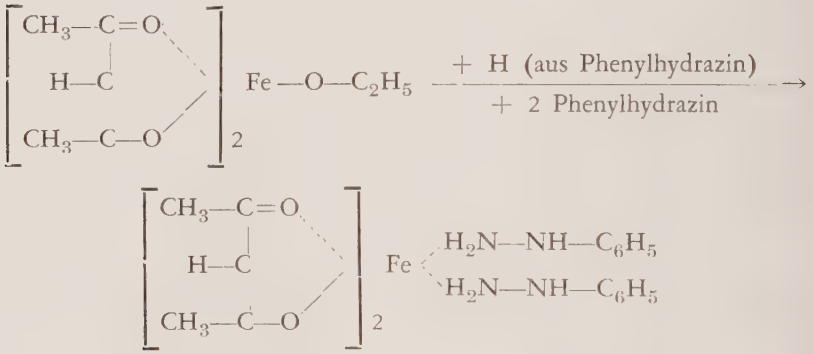
Di-(acetylaceton)-Ferriäthylat wurde mit einer Mischung von überschüssigem Phenylhydrazin und absolutem Alkohol übergossen und bei etwa 50° stehen gelassen. Es entwickelt sich langsam Stickstoff, das Äthylat geht in Lösung und unter Farbumschlag in Braun schreitet die Reaktion fort. Nach längerer Zeit setzen sich die charakteristischen Nadeln des Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin ab. EMMERT und SCHNEIDER haben diese Verbindung aus Acetylaceton-Eisen(III) oder Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin durch Behandlung mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in absolut alkoholischer oder trocken benzolischer Lösung erhalten.

Analoge Behandlung von Alkoholaten des Di-(benzoylaceton)-Ferri-Eisens lieferte in jedem Fall Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin, das ebenfalls von EMMERT *und* SCHNEIDER aus Benzoylaceton-Eisen(III) dargestellt worden war. Ich behandelte außerdem mit dem gleichen Erfolg folgende Alkoholate: Di-(benzoylaceton)-Ferri-methylat, -äthylat, -benzylat und -phenolat.

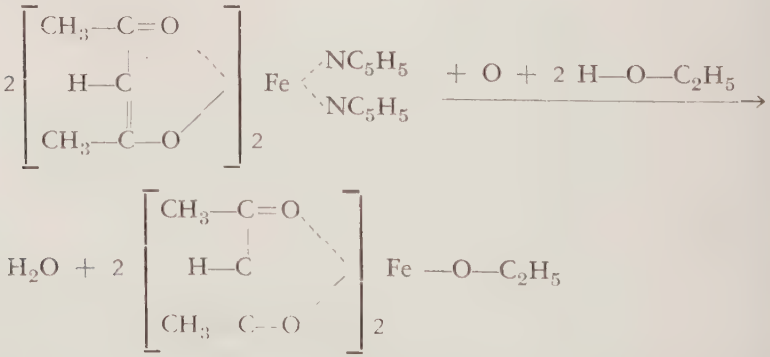
Ebenso konnte ich aus Alkoholaten des Di-(dibenzoylmethan)-Eisen(III) durch Einwirkung von Phenylhydrazin das entsprechende Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin gewinnen. Die gleiche Verbindung entstand auch aus Dibenzoylmethan-Eisen(III) sowie Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin und Phenylhydrazin.

Die Verbindung war bisher nicht bekannt. In ihren Eigenschaften lehnt sie sich weitgehend an die analogen Derivate des Acetylacetons und des Benzoylacetons an.

Obige Reaktion mit Phenylhydrazin:



stellt also gewissermaßen die Umkehrung der Reaktionsweise dar, die die Bildung des Alkoholats aus 1,3-Diketon-Eisen(II) + 2 Pyridin, Alkohol und Sauerstoff veranschaulicht:



nur daß das Phenylhydrazin die Rolle des Pyridins als Addent übernimmt.

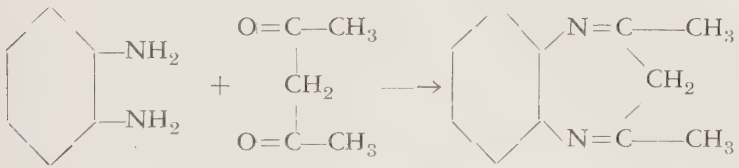
Es war nun zu erwarten, daß die Alkoholate des innerkomplex gebundenen, dreiwertigen Eisens auch von Semikarbazid in ähnlicher Weise wie von Phenylhydrazin verändert werden.

Ich ließ daher auf solche Alkoholate einen wesentlichen Überschuß von Semikarbazid, gelöst in absolutem Alkohol, bei etwa 50° längere Zeit unter häufigem Umrühren einwirken. Nach und nach löste sich das Alkoholat auf, es resultierte eine farblose Lösung, aus der sich ein weißes Produkt abschied, wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Semikarbazids, etwa Hydrazodikarbonamid. Die Lösung wurde nicht näher untersucht, sie färbt sich beim Stehen an der Luft und scheint somit eine Verbindung des zweiwertigen Eisens zu enthalten, die durch den Luftsauerstoff irgendwie verändert wird.

Es sind also die Alkoholate des innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens gegen Semikarbazid nicht beständig. Jedenfalls wurde das dreiwertige zum zweiwertigen Eisen reduziert.

Als letztes versuchte ich o-Phenylendiamin auf Tri-(diketon)Eisen(III) und weiterhin auf Alkoholate innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens einwirken zu lassen.

Ich fragte mich dabei, ob o-Phenylendiamin in normaler Weise mit den 1,3-Diketonen reagiert, wenn diese an dreiwertiges Eisen gebunden sind, also, ob Homologe des Benzoheptadiazins; etwa:



(o-Phenylendiamin + Acetylaceton → Dimethylbenzoheptadiazin)

entstehen.

Hier konnte jedoch in keinem Fall irgend eine Einwirkung festgestellt werden.

Zusammenfassend ist also zu sagen:

Es wurden eine Reihe bisher unbekannter Alkoholate des innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens dargestellt.

Weiter wurde deren Verhalten gegen Phenylhydrazin und andere Ketonreagentien studiert. Auch Tri-(diketon)-Eisen(III)-Verbindungen wurden in dieser Weise untersucht.

Nebenbei zeigte sich, daß solche Tri-(diketon)-Eisen(III)-Verbindungen auch leicht Phenole addieren.

Experimenteller Teil.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

I. Abkömmlinge des Acetylaceton-Eisens:

1. Di-(acetylaceton)-Ferribenzylat 18
2. Acetylaceton-Eisen(III) + 1 Brenzkatechin 18
3. Acetylaceton-Eisen(III) + 1 Resorcin 19
4. Acetylaceton-Eisen(III) + 1 Hydrochinon 19
5. Acetylaceton-Eisen(III) + ? Pyrogallol 19
6. Acetylaceton-Eisen(III) + ? Phloroglucin 19
7. Ferri-tri-8-oxychinolat 19
8. Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Säureamide, Säureimide etc. 20
9. Brenzkatechin-Eisen(III) 20
10. Einwirkung von Ketonreagentien auf Acetylaceton-Eisenverbindungen
    a) Phenylhydrazin 20
    b) Semikarbazid 21
    c) o-Phenylendiamin 21

II. Abkömmlinge des Benzoylaceton-Eisens:

1. Di-(benzoylaceton)-Ferribenzylat 22
2. Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Milchsäureester etc. . 22
3. Ferri-tri-8-oxychinolat 23
4. Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Säureamide sowie Säureimide 23
5. Brenzkatechin-Eisen(III) 23
6. Einwirkung von Ketonreagentien auf Benzoylaceton-Eisenverbindungen
    a) Phenylhydrazin 23
    b) Semikarbazid 24
    c) o-Phenylendiamin 24

Seite

III. Abkömmlinge des Acetessigester-Eisens:

1. Acetessigester-Ferridimethylat 24

IV. Abkömmlinge des Salicylaldehyd-Eisens:

1. Salicylaldehyd-Ferridimethylat 25
2. Di-(salicylaldehyd)-Ferriäthylat 25

V. Abkömmlinge des Dibenzoylmethan-Eisens:

1. Di-(dibenzoylmethan)-Ferrimethylat 25
2. Di-(dibenzoylmethan)-Ferriäthylat 26
3. Di-(dibenzoylmethan)-Ferribenzylat 26
4. Dibenzoylmethan-Ferridiphenolat 27
5. Ferri-tri-8-oxychinolat 27
6. Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin und Milchsäureester etc. 27
7. Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin und Säureamide, Säureimide und Pyrrol 28
8. Brenzkatechin-Eisen(III) 28
9. Einwirkung von Ketonreagentien auf Dibenzoylmethan-Eisenverbindungen
   a) Phenylhydrazin 28
   b) Semikarbazid 29
   c) o-Phenylendiamin 29

Beschreibung der Versuche.

I. Abkömmlinge des Acetylaceton-Eisens.

1. Di-(acetylaceton)-Ferribenzylat.

5 g Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin[7]), gelöst in 200 g Benzylalkohol werden bei 35° mit gasförmigem Sauerstoff in einer geschlossenen Apparatur unter Schütteln bei einem Überdruck von etwa 30—40 mm Hg oxydiert. Es setzt eine lebhafte Sauerstoffaufnahme ein, nach deren Beendigung wird die Lösung bei einem Druck von 0,5 mm Hg und bei einer Temperatur des Wasserbades von 60°—70° eingeengt, bis Kristallbildung einsetzt. Man läßt dann die Lösung im Wasserbad langsam erkalten. Der Kristallbrei wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Tetrachlorkohlenstoff und dann mit etwa 50 cm³ Petroläther gewaschen. Das Trocknen erfolgt im Hochvakuum über Chlorcalcium. Die Substanz läßt sich aus wenig Benzylalkohol umkristallisieren. Ausbeute wechselnd 1,5—2,8 g nach einmaligem Umkristallisieren. Sie hängt offenbar ab von der Qualität des Benzylalkohols. Die besten Ausbeuten gab „Benzylalkohol reinst", von E. Merck, „Präparate für wissenschaftliche Zwecke".

Das trockene Produkt ist an der Luft monatelang unzersetzt haltbar, es kristallisiert aus Benzylalkohol in sechsseitigen, tafelförmigen, flachen Prismen von dunkelgelber Farbe und schmilzt gegen 124°. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Pyridin und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

0.0498 g Substanz: 0.1031 g CO_2, 0.0253 g H_2O, 0.0107 g Fe_2O_3.
$C_{17}H_{21}O_5Fe$, Ber. C 56.51, H 5.86, Fe 15.47.
Gef. C 56.45, H 5.68, Fe 15.38.

2. Acetylaceton-Eisen(III) + 1 Brenzkatechin.

Die gesättigten, absolut ätherischen Lösungen von 1,8 g Acetylaceton-Eisen(III) und 0,6 g Brenzkatechin wurden nahezu siedend zusammengegossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Kristalle der Additionsverbindung werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute gegen 2 g.

[7]) B. Emmert und R. Jarczynski: B. **64**, 1072 (1931).

Schwarze, schillernde Prismen mit dachförmigen Enden. Schmelzpunkt unter Zersetzung gegen 123°.

0.057 g Substanz: 0.1138 g CO_2, 0.0294 g H_2O, 0.0097 g Fe_2O_3.
$C_{21}H_{27}O_8Fe$, Ber. C 54.42, H 5.88, Fe 12.06.
Gef. C 54.45, H 5.77, Fe 11.9.

3. Acetylaceton-Eisen(III) + 1 Resorcin.

Die gesättigten, absolut ätherischen Lösungen von 1,8 g Acetylaceton-Eisen(III) und 0,6 g Resorcin wurden bei Siedehitze des Äthers zusammengebracht, auf halbes Volumen eingeengt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle der oben formulierten Verbindung werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute gegen 2 g. Dünne, rote, langgestreckte Prismen. Schmelzpunkt unter Zersetzung gegen 125°.

0.0396 g Substanz: 0.0792 g CO_2, 0.0201 g H_2O, 0.0068 g Fe_2O_3.
$C_{21}H_{27}O_8Fe$, Ber. C 54.42, H 5.88, Fe 12.06.
Gef. C 54.55, H 5.68, Fe 12.01.

4. Acetylaceton-Eisen(III) + 1 Hydrochinon.

1,8 g Acetylaceton-Eisen(III) und 0,6 g Hydrochinon, behandelt wie unter 3 angegeben, liefert die oben formulierte Additionsverbindung. Dunkelrote, abgeschrägte Prismen.

0.543 g Substanz: 0.1083 g CO_2, 0.0271 g H_2O.
$C_{21}H_{27}O_8Fe$, Ber. C 54.42, H 5.88.
Gef. C 54.40, H 5.58.

5. Acetylaceton-Eisen(III) + ? Pyrogallol.

1,5 g Acetylaceton-Eisen(III) und 0,7 g Pyrogallol wie vor behandelt, liefert schwarz schillernde, derbe Prismen. Schmelzpunkt unter Zersetzung etwa 190°. Die stöchiometrische Zusammensetzung wurde nicht untersucht.

6. Acetylaceton-Eisen(III) + ? Phloroglucin.

Unter gleichen Bedingungen liefert Phloroglucin gestreckte, rote Prismen, die unter Zersetzung bei etwa 80° schmelzen. Die Substanz wurde ebenfalls nicht analysiert.

7. Ferri-tri-8-oxychinolat.

3 g Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und 3 g 8-Oxychinolin, gelöst in der nötigen Menge trockenen Benzols, werden mit Sauerstoff oxydiert. Schon während des Einleitens fällt ein grünschwarzes Kristallpulver aus. Es wird nach beendeter Reaktion abgesaugt, mit Benzol gewaschen und über Chlorcalcium im Hochvakuum getrocknet. Nach dem

Ergebnis der Elementaranalyse und den Eigenschaften erweist sich der Stoff als Ferri-tri-8-oxychinolat, das bereits bekannt ist[8]).

Diese Verbindung entsteht auch beim Behandeln von Acetylaceton-Eisen(III) oder Acetylaceton-Ferridimethylat, oder Di-(acetylaceton)-Ferriäthylat, oder Di-(acetylaceton)-Ferribenzylat mit einer Lösung von 8-Oxychinolin in absolutem Alkohol in der Kälte.

8. Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Säureamide.

Eine Lösung von 3 g Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und 1 g reinem Acetamid in trockenem Benzol wurde mit Sauerstoff oxydiert, dann eingeengt, das Gemisch von Acetylaceton-Eisen(III) und Acetamid abgesaugt zur Entfernung des Acetamids mit absolutem Alkohol gewaschen und wie sonst getrocknet. Die rubinroten Prismen vom Schmelzpunkt 181° wiesen auf Acetylaceton-Eisen(III). Eine Misch-Schmelzpunktbestimmung mit synthetischem, reinem Acetylaceton-Eisen(III) vom Schmelzpunkt 182° ergab 181°, bestätigte also diese Vermutung. Ein qualitativer Stickstoffnachweis verlief negativ.

Die gleiche Verbindung resultiert bei analoger Behandlung von Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin mit Succinimid, Phthalimid und Pyrrol sowie Mannit, letzteres gelöst in trockenem Pyridin. Im Falle des Pyrrols bilden sich außerdem noch Kondensationsprodukte des Pyrrols.

Ebenfalls Acetylaceton-Eisen(III) liefert die Oxydation der Eisen(II)-Verbindung in Milchsäureester.

9. Brenzkatechin-Eisen(III).

Eine Lösung von 3 g Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und 2 g Brenzkatechin in trockenem Benzol liefert bei der Oxydation ein schwarzes Produkt, dessen Analyse auf ein Eisen drei Brenzkatechin ergibt. Der Schmelzpunkt liegt über 360°. Kristallform ist wegen Kleinheit nicht mit Sicherheit zu erkennen.

10. Einwirkung von Ketonreagentien auf Acetylaceton-Eisenverbindungen.

a) Phenylhydrazin.

2,5 g Di-(acetylaceton)-Ferriäthylat, in der erforderlichen Menge absoluten Alkohols gelöst, werden mit 10 g Phenylhydrazin versetzt und kurze Zeit auf 50° erhitzt. Unbedingt nötig ist ein Erhitzen nicht, die Reaktion verläuft langsamer auch bei Zimmertemperatur. Die Ausbildung der Kristalle ist in der Hitze jedoch besser. Dann läßt man 24 Stunden stehen. Die Mischung entwickelt in der Hitze, langsamer in der Kälte kleine Bläschen von Stickstoff, die Lösung nimmt dunkelbraune Farbe an und es setzt sich Acetylaceton-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin in gelbbraunen Nadeln ab. Da diese Substanz im Gegensatz zu den bisher be-

[8]) R. Berg: J. pr. Ch. **115**, 178.

schriebenen Verbindungen als Derivat zweiwertigen Eisens einigermaßen sauerstoffempfindlich ist, muß das Absaugen in sauerstoffreier Atmosphäre möglichst rasch geschehen. Über der zum Abfiltrieren benutzten Glasfilternutsche war ein Trichter befestigt, durch den ein starker Strom von Kohlendioxyd geleitet wurde. Das Waschen der Substanz geschah mit vorher unter Durchleiten von Kohlendioxyd ausgekochtem und wieder erkaltetem absolutem Alkohol. Nun wurde rasch in einen kleinen, ebenfalls mit Kohlendioxyd gefüllten Exsikkator über Chlorcalcium gebracht und mit einer schnell wirkenden Ölpumpe auf den Bruchteil eines Millimeters evakuiert.

Nach zwölfstündigem Trocknen ist die Substanz zur Analyse geeignet, doch ist sie unzersetzt nur wenige Tage haltbar. Sie bildet braune Nadeln, ist leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Pyridin, weniger in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, fast unlöslich in Petroläther. Nach dem Zerstören der organischen Substanz mit konzentrierter Salzsäure läßt sich das Eisen mit Ferricyankalium einwandfrei als zweiwertig nachweisen.

Alle diese Eigenschaften stimmen mit dem von EMMERT und SCHNEIDER auf anderem Wege gewonnenen Stoffe überein[9]).

0.0335 g Substanz: 0.0693 g CO_2, 0.0191 g H_2O.
0.0649 g Substanz: bei 21° und 739.0 mm Hg 7.05 cm³ N_2.
$C_{22}H_{30}O_4N_4Fe$, Ber. C 56.16, H 6.43, N 11.93.
Gef. 56.42, H 6.38, N 12.19.

b) Semikarbazid.

3 g Di-(acetylaceton)-Ferriäthylat werden mit einer Lösung von 3 g Semikarbazid in absolutem Alkohol in einem Sendtnerkölbchen übergossen und unter häufigem Erwärmen auf 60° mehrere Tage stehen gelassen. In dieser Zeit ist die Farbe der Ferri-Verbindung verschwunden und es hat sich ein weißer Niederschlag abgesetzt. Der hohe Stickstoffgehalt dieses Niederschlages (37.5%) veranlaßt mich, ihn als Oxydationsprodukt des Semikarbazids anzusprechen.

Die zunächst farblose Lösung wurde nicht näher untersucht. Sie färbt sich beim Stehen an der Luft und scheidet ein gelbbraunes Pulver ab, das ebenfalls nicht weiter untersucht wurde.

c) o-Phenylendiamin.

2 g Di-(acetylaceton)-Ferriäthylat werden mit einer Lösung von 3 g o-Phenylendiamin in 50 cm³ trockenem Benzol in einem Sendtnerkölbchen übergossen und unter öfterem Umschütteln und Erwärmen auf 50° mehrere Tage stehen gelassen. Auch nach Wochen ist keinerlei Einwirkung auf das Alkoholat zu konstatieren.

---

[9]) B. EMMERT und O. SCHNEIDER: Unveröffentlichte Arbeit.

Das gleiche Resultat ergibt sich, wenn man statt des Äthylates das Acetylaceton-Ferridimethylat oder das Di-(acetylaceton)-Ferribenzylat mit o-Phenylendiamin behandelt. In jedem Fall ließ sich das unveränderte Ausgangsmaterial, also das betreffende Alkoholat, zurückgewinnen. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab stets einwandfrei den Schmelzpunkt des Ausgangskomplexsalzes.

II. Abkömmlinge des Benzoylaceton-Eisens.

1. Di-(benzoylaceton)-Ferribenzylat.

5 g Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin (dargestellt nach EMMERT und JARCZYNSKI[10]) werden in 200 g Benzylalkohol[11]) gelöst und bei 35° oxydiert. Es fällt eine geringe Menge von Benzoylaceton-Eisen(III) aus, von der nach beendeter Reaktion abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Hochvakuum bei etwa 0,5 mm Hg auf ungefähr 50 cm^3 eingeengt. Der Benzylalkohol destilliert unter diesen Bedingungen bei 60—70° ab. Man läßt langsam im Wasserbad erkalten, saugt ab und wäscht mit wenig eiskaltem Tetrachlorkohlenstoff und dann mit Petroläther. Trocknen über Chlorcalcium im Hochvakuum. Abgeschrägte, vierkantige Prismen von gelboranger Farbe, die unter Zersetzung bei 174° schmelzen.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, gut in Benzylalkohol, Benzol und Pyridin, schlecht in Äther und Aceton, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösungsfarbe ist rotbraun. Aus Benzylalkohol läßt sich die Verbindung umkristallisieren.

Die Substanz läßt sich nach dem Trocknen unzersetzt an der Luft aufbewahren.

0.0314 g Substanz: 0.0765 g CO_2, 0.0142 g H_2O,
0.0053 g Fe_2O_3.

$C_{27}H_{25}O_5Fe$, Ber. C 66.8, H 5.19, Fe 11.51.
Gef. C 66.45, H 5.06, Fe 11.8

2. Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Milchsäureester etc.

3 g Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin gelöst in 100 g Milchsäureester werden wie sonst oxydiert. Schon während des Einleitens fällt ein gelbroter Niederschlag aus, der nach beendeter Reaktion abgesaugt und zuerst mit Milchsäureester, dann mit Alkohol gewaschen wird. Kleine gelbrote Kristalle vom Schmelzpunkt 280°, die mit synthetisch hergestelltem Benzoylaceton-Eisen(III) vom Schmelzpunkt 284° einen Mischschmelzpunkt von 281° ergeben, lassen diesen Stoff als Benzoylaceton-Eisen(III) identifizieren.

---

[10]) B. EMMERT und R. JARCZYNSKI: B. **64**, 1075 (1931).

[11]) „Benzylalkohol reinst", von E. Merck, „Präparate für wissenschaftliche Zwecke". Vergleiche auch Bemerkungen auf Seite 10.

Die gleiche Substanz entsteht auch, wenn man statt des Esters Pyrrol als Lösungsmittel nimmt. Nebenbei bilden sich noch schwarze Kondensationsprodukte des Pyrrols.

3. Ferri-tri-8-oxychinolat.

Eine Lösung von 3 g des Eisen(II)-Salzes und 3 g 8-Oxychinolin in trockenem Benzol ergibt bei der Oxydation einen Niederschlag von Ferri-tri-8-oxychinolat in den charakteristischen grünschwarzen Nadeln.

4. Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Säureamide und Säureimide.

Oxydiert man 3 g Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin in trocken benzolischer Lösung in Gegenwart von 2 g Succinimid, 2 g Acetamid oder 2,5 g Phthalimid, so entsteht in allen Fällen Benzoylaceton-Eisen(III), das nach Eigenschaften, sowie durch Mischschmelzpunkt mit synthetischem Produkt, als solches erkannt wurde.

5. Brenzkatechin-Eisen(III).

Wird eine Lösung von 2 g Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und 2 g Brenzkatechin in Benzol oxydiert, so fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Der Schmelzpunkt dieses Stoffes liegt über 360°. Ist Eisen(III)-Verbindung des Brenzkatechins, genau wie beim Acetylaceton-Eisen, Nr. 8 Seite 20 näher beschrieben.

6. Einwirkung von Ketonreagentien auf Benzoylaceton-Eisen-Verbindungen.

a) Phenylhydrazin.

2,5 g Di-(benzoylaceton)-Ferriäthylat, dargestellt nach einer Vorschrift von EMMERT und JACOB[5]), werden mit einer Mischung von 10 g Phenylhydrazin und 50 cm³ trockenem Benzol oder absolutem Alkohol übergossen und unter ständigem Umrühren auf etwa 50° erwärmt. Nach zweistündigem Stehen bei dieser Temperatur läßt man die Lösung erkalten und bewahrt sie 24 Stunden auf. Während dieser Zeit entweicht in langsamem Tempo Stickstoff, die Farbe schlägt nach Braun um und es setzt sich ein violetter Niederschlag von seidigen, kleinen Nadeln von Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin ab; dieser wird abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und kurze Zeit über Chlorcalzium im Vakuum getrocknet. Die Verbindung ist mit dem von EMMERT und SCHNEIDER[12]) aus Benzoylaceton-Eisen(III) oder Benzoylaceton-Eisen(II) + 2 Pyridin und Phenylhydrazin erhaltenen Produkt identisch.

0.0317 g Substanz: 0.0751 g CO_2, 0.0157 g H_2O.
0.0570 g Substanz: bei 22.5° und 751 mm Hg.
$C_{32}H_{34}O_4N_4Fe$, Ber. C 64.63, H 5.77, N 7.48.
Gef. C 64.61, H 5.54, N 7.87.

---

[12]) B. EMMERT und O. SCHNEIDER: Unveröffentlichte Arbeit.

In gleicher Weise entsteht die Substanz aus Di-(benzoylaceton)-Ferrimethylat oder aus Di-(benzoylaceton)-Ferribenzylat und Phenylhydrazin in trocken benzolischer oder absolut alkoholischer Lösung.

b) Semikarbazid.

1 g Di-(benzoylaceton)-Ferrimethylat wird mit einer Lösung von 2 g Semikarbazid in absolutem Methylalkohol einige Tage unter öfterem Erwärmen und Umrühren behandelt. Das Methylat geht in Lösung, wobei die Flüssigkeit farblos wird, während sich ein weißer Niederschlag absetzt. Letzterer ist wahrscheinlich als Oxydationsprodukt des Semikarbazids anzusprechen. Die Lösung, die nicht weiter analysiert wurde, scheint eine Verbindung des zweiwertigen Eisens zu enthalten, da sie sich an der Luft unter Oxydation violett färbt.

Eine analoge Behandlung von Di-(benzoylaceton)-Ferriäthylat, -benzylat oder -phenolat zeigt den gleichen Erfolg.

c) o-Phenylendiamin.

1 g Di-(benzoylaceton)-Ferrimethylat wird mit einer Lösung von 2 g o-Phenylendiamin in trockenem Benzol übergossen und unter häufigem Umschütteln und Erwärmen auf etwa 50° zehn Tage stehen gelassen. Auch nach noch längerer Zeit läßt sich keinerlei Veränderung feststellen. Das Methylat läßt sich völlig unverändert zurückgewinnen.

Analog verhalten sich Di-(benzoylaceton)-Ferriäthylat, -benzylat, sowie -phenolat.

III. Abkömmlinge des Acetessigester-Eisens.

1. Acetessigester-Ferridimethylat.

4 g durch Umkristallisieren gereinigtes Acetessigester-Eisen(II) + 2 Pyridin[13]), gelöst in 200 cm³ absolutem, reinem Methylalkohol, wurde in üblicher Weise oxydiert. Es wurde eingeengt auf etwa 100 cm³ bei 50 mm Hg, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Das Trocknen erfolgte über Chlorcalcium im Hochvakuum. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 135°, ihre Kristallform kann man wegen Kleinheit nicht erkennen. Die Farbe ist gelbbraun. Nach dem Trocknen ist die Substanz einige Monate unzersetzt haltbar. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Lösungsfarbe braun.

0.0322 g Substanz: 0.0457 g CO_2, 0.0162 g H_2O.
0.0104 g Fe_2O_3.

$C_8H_{15}O_5Fe$. Ber. C 38.87, H 6.12, Fe 22.61.
Gef. C 38.71, H 5.63, Fe 22.59.

[13]) Emmert und Jarczynski: B. 64, 1076 (1931).

IV. Abkömmlinge des Salicylaldehyd-Eisens.

1. Salicylaldehyd-Ferridimethylat.

3 g Salicylaldehyd-Eisen(II) + 2 Pyridin[13]) werden in 250 cm^3 reinem, absolutem Methylalkohol gelöst und bei 35° oxydiert. Nach beendeter Reaktion wird auf etwa 100 cm^3 eingeengt, das ausgefallene Kristallpulver nach einigem Stehen abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und über Chlorcalcium im Hochvakuum getrocknet. Vierkantige Prismen, die bei 185° schmelzen. Die Farbe ist gelborange. Trocken ist die Verbindung längere Zeit haltbar. Gut löst sie sich in Pyridin, schlecht in Benzol und Methylalkohol, fast gar nicht in Petroläther.

0.0493 g Substanz: 0.0824 g CO_2, 0.0199 g H_2O,
0.0161 g Fe_2O_3.

$C_9H_{11}O_4Fe$. Ber. C 45.2, H 4.64, Fe 23.37.
Gef. C 45.58, H 4.52, Fe 22.84.

2. Di-(salicylaldehyd)-Ferriäthylat.

3 g Salicylaldehyd-Eisen(II) + 2 Pyridin werden in 250 g reinem, absolutem Äthylalkohol gelöst und unter einem Druck von ungefähr 40 mm Hg bei 35° oxydiert. Man engt bei 30 mm Hg ein auf etwa 50 cm^3, läßt stehen und saugt nach 24 Stunden ab, wäscht mit Äthylalkohol und trocknet im Hochvakuum über Chlorcalcium. Die Substanz kristallisiert in kleinen zu Büscheln vereinigten Prismen von dunkelpurpurroter Farbe. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Sie ist einigermaßen löslich in Pyridin, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Petroläther. Die Lösungsfarbe ist weinrot in Pyridin, rotorange in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Das Äthylat ist monatelang in trockenem Zustand an der Luft haltbar

0.0432 g Substanz: 0.0882 g CO_2, 0.0160 g H_2O.
0.0102 g Fe_2O_3.

$C_{16}H_{15}O_5Fe$, Ber. C 55.98, H 4.41, Fe 16.3.
Gef. C 55.68, H 4.15, Fe 16.51.

V. Abkömmlinge des Dibenzoylmethan-Eisens.

1. Di-(dibenzoylmethan)-Ferrimethylat.

Dibenzoylmethan wurde nach der Vorschrift von Beyme[14]) durch Kondensation von Acetophenon mit Benzoesäureäthylester gewonnen, hieraus wurde das als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche dienende Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin nach den Angaben von

[14]) Beyme: Dissertation, Leipzig (1900).

EMMERT und GSOTTSCHNEIDER[15]), aus Dibenzoymethan, Ferrosulfat und Pyridin hergestellt.

3 g Di-(dibenzoylmethan)-Eisen(II) + 2 Pyridin werden in 250 cm³ reinem, absolutem Methylalkohol gelöst und bei 35° mit trockenem Sauerstoff bei geringem Überdruck in einer geschlossenen Apparatur oxydiert. Schon während des Einleitens fällt ein reichlicher, rotoranger Niederschlag aus. Wenn die Sauerstoffaufnahme beendet ist, läßt man zwei Stunden stehen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn reichlich mit lauwarmem Methylalkohol und trocknet über Chlorcalcium im Hochvakuum. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Trocken ist die Substanz an der Luft monatelang haltbar. Kleine Prismen von ziegelroter Farbe, die bei 256° unter Dunkelfärbung schmelzen. Die Substanz löst sich in Pyridin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Aceton, sie ist fast unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Petroläther. Ein Umkristallisieren ist bei der geringen Löslichkeit fast unmöglich, doch ist die Substanz, da sie aus großer Verdünnung ausfällt, sehr rein, wie die Elementaranalyse ergibt.

0.378 g Substanz: 0.0965 g CO_2, 0.0159 g H_2O,
0.0056 g Fe_2O_3.
$C_{31}H_{25}O_5Fe$, Ber. C 69.79, H 4.73, Fe 10.48.
Gef. C 69.63, H 4.71, Fe 10.36.

2. Di-(dibenzoylmethan)-Ferriäthylat.

3 g Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin werden in 300 g absolutem Äthylalkohol gelöst und wie üblich oxydiert. Das Reaktionsprodukt ist nahezu in Äthylalkohol unlöslich und fällt fast völlig aus. Es wird abfiltriert, mit 100 g Alkohol, der auf 40° erwärmt ist, gewaschen. Trocknen wie sonst im Hochvakuum. Die Ausbeute ist fast 100%. Mikroskopisch kleine Prismen von rotoranger Farbe, die bei 238° sich dunkel färben und gegen 246° schmelzen. Die Substanz ist etwas löslich in Pyridin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Methylalkohol und Äthylalkohol sowie Petroläther. Trocken ist sie an der Luft längere Zeit beständig.

0.0365 g Substanz: 0.0937 g CO_2, 0.0158 g H_2O.
$C_{32}H_{27}O_5Fe$, Ber. C 70.19, H 4.97, Fe 10.08.
Gef. C 70.01, H 4.84, Fe 9.77.

3. Di-(dibenzoylmethan)-Ferribenzylat.

3 g Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin, gelöst in 100 g Benzylalkohol (siehe Anmerkung Seite 22 Nr. 11) in üblicher Weise oxydiert, liefert einen gelbroten Niederschlag, der abgesaugt, mit wenig eiskaltem Tetrachlorkohlenstoff und dann mit Petroläther gewaschen wird. Trocknen wie sonst im Hochvakuum. Ausbeute fast 90% der theoretisch möglichen Menge. Gut getrocknet ist die Verbindung an der Luft längere Zeit haltbar. Kleine Prismen von rotoranger Farbe, die gegen 204° schmelzen.

[15]) H. GSOTTSCHNEIDER: Dissertation, Würzburg (1933).

Die Substanz ist etwas löslich in Benzylalkohol, Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff weniger in Benzol, fast unlöslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, sowie in Petroläther.

0.0461 g Substanz: 0.1235 g CO_2, 0.0186 g H_2O,
0.0059 g Fe_2O_3.

$C_{37}H_{29}O_5Fe$, Ber. C 72.9, H 4.799, Fe 9.17.
Gef. C 73.06, H 4.5, Fe 8.9.

4. Dibenzoylmethan-Ferridiphenolat.

3 g Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin werden mit 3 g Phenol zusammen in benzolischer Lösung mit Sauerstoff oxydiert. Die Lösung des Reaktionsproduktes wird eingeengt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Dann werden sie in Benzol wieder gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte haben sich rotbraune Kristalle abgeschieden, die abfiltriert und mit einer Mischung von Benzol und Petroläther (1 : 2) gewaschen werden. Das Lösen in Benzol und das Ausfällen mit Petroläther wird noch einmal wiederholt. Man erhält so schließlich die oben genannte Verbindung rein und trocknet sie im Hochvakuum über Chlorcalcium. Farbe rotbraun. Der Schmelzpunkt liegt gegen 274°, bei 250° tritt Schwarzfärbung ein. Die trockene Substanz ist an der Luft gut haltbar. Vierkantige Prismen. Die Verbindung löst sich gut in Pyridin, Aceton und Benzol, wenig in Tetrachlorkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol.

0.0245 g Substanz: 0.0630 g CO_2, 0.0096 g H_2O.
0.3003 g Substanz: 0.0498 g Fe_2O_3.
$C_{27}H_{21}O_5Fe$, Ber. C 69.68, H 4.55, Fe 12.01.
Gef. C 70.13, H 4.38, Fe 11.60.

5. Ferri-tri-8-oxychinolat.

Die Oxydation einer Lösung von 3 g Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin und 3 g 8-Oxychinolin in der erforderlichen Menge trockenem Benzol ergibt in voller Übereinstimmung mit den analogen Versuchen mit Acetylaceton- und Benzoylaceton-Eisenverbindungen die grünschwarzen Nadeln des Ferri-tri-8-oxychinolats.

Letztere Verbindung entsteht auch aus Dibenzoylmethan-Eisen(III) und 8-Oxychinolin in benzolischer Lösung.

6. Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin und Milchsäureester etc.

3 g Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin, gelöst in der erforderlichen Menge Milchsäureäthylester, werden in der üblichen Weise mit gasförmigem Sauerstoff oxydiert. Die ausgefallenen, dunkelroten Kristalle mit dem Schmelzpunkt von 250° deuten auf Dibenzoylmethan-Eisen(III). Eine Mischschmelzpunktbestimmung mit synthetisch hergestelltem Dibenzoylmethan-Eisen(III), das nach Angaben von Emmert und Gsott-

SCHNEIDER[16]) hergestellt war, ergab 252°, wobei das synthetische Produkt einen Schmelzpunkt von 254° zeigte. Es lag also einwandfrei Dibenzoylmethan-Eisen(III) vor. Eine Elementaranalyse nahm ich deshalb nicht mehr vor.

Ebenfalls Dibenzoylmethan-Eisen(III) lieferte die Oxydation von 1 g des Ferro-Salzes mit 2 g Mannit in einer Lösung von trockenem Benzol.

7. *Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin und Säureamide, Säureimide sowie Pyrrol.*

3 g Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin, gelöst in der nötigen Menge trockenen Benzol, werden zusammen mit 1 g Acetamid, oder 1 g Succinimid, oder 1 g Phthalimid, ebenfalls in Benzol gelöst, oxydiert. In jedem Fall läßt sich nur Dibenzoylmethan-Eisen(III) erhalten. Durch Mischschmelzpunktbestimmung mit synthetisch hergestelltem Ferri-Salz wurde die Identität bewiesen. Dibenzoylmethan-Eisen(III) wird auch erhalten, wenn eine Lösung des Ferro-Salzes in Pyrrol als Lösungsmittel oxydiert wird. Nebenbei bilden sich noch schwarze Kondensationsprodukte des Pyrrols.

8. *Brenzkatechin-Eisen(III).*

Ich oxydierte eine Lösung von 2 g Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin und 2 g Brenzkatechin in der erforderlichen Menge trockenen Benzols. Das ausfallende schwarze Pulver trocknete ich nach ausgiebigem Waschen mit Benzol in der üblichen Weise im Hochvakuum. Der Schmelzpunkt liegt über 360°.

Die Substanz wurde nicht analysiert, es liegt aber die gleiche Verbindung vor wie in früheren analogen Versuchen, also wohl Tri-(brenzkatechin)-Eisen(III).

9. *Einwirkung von Ketonreagentien auf Dibenzoylmethan-Verbindungen.*

a) Phenylhydrazin.

3 g Di-(dibenzoylmethan)-Ferrimethylat werden mit einer Mischung von 15 g frisch destilliertem, reinem Phenylhydrazin und 75 cm³ absolutem Methylalkohol übergossen und unter häufigem Umschütteln und Erwärmen auf 50° zwei Tage stehen lassen. Unter Stickstoffentwicklung und Farbumschlag nach Schwarz hat sich das Methylat aufgelöst und ein einheitliches schwarzes kristallinisches Pulver abgesetzt. Dieses wird abfiltriert und mit sauerstoffreiem absolutem Methylalkohol gewaschen. Das Abfiltrieren und Waschen muß in sauerstoffreier Atmosphäre möglichst rasch geschehen, damit eine Oxydation verhindert wird. Getrocknet wird im Hochvakuum über Chlorcalcium. Der möglichst kleine Exsikkator wird

[16]) H. GSOTTSCHNEIDER: Dissertation, Würzburg (1933) 22.

vorher mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt und mit einer rasch wirkenden Ölpumpe evakuiert. Nach zwölfstündigem Trocknen ist die Substanz zur Analyse geeignet. Das Eisen liegt zweiwertig vor, wie sich nach dem Zerstören der Substanz mit konzentrierter Salzsäure, Verdünnen und Versetzen mit Ferricyankaliumlösung durch die Berlinerblaureaktion ergibt. Die Substanz hält sich an der Luft nur einige Tage unzersetzt, unter Stickstoff aufbewahrt, dagegen einige Monate. Kompakte, meist zu Büscheln vereinigte Prismen. Die Farbe ist schwarzviolett. Ausbeute gegen 2,5 g.

0.0430 g Substanz: 0.1109 g CO_2, 0.0197 g H_2O.
0.1230 g Substanz: bei 22.5° und 739 mm Hg 8.80 cm^3 N_2.
$C_{42}H_{38}O_4N_4Fe$, Ber. C 70.18, H 5.33, N 7.80.
Gef. C 70.34, H 5.13, H 8.07.

Die Verbindung: Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Phenylhydrazin läßt sich in gleicher Weise durch Behandeln von 3 g Dibenzoylmethan-Eisen(II) + 2 Pyridin, oder Di(dibenzoylmethan)-Ferriäthylat, oder Di-(dibenzoylmethan)-Ferribenzylat, oder Dibenzoylmethan-Eisen(III) mit 15 g Phenylhydrazin in absolut alkoholischer Lösung gewinnen.

b) Semikarbazid.

1 g Di-(dibenzoylmethan)-Ferrimethylat ließ ich mit einer Lösung von 2 g Semikarbazid in absolutem Äthylalkohol einige Tage bei 50° unter häufigem Umschütteln stehen. Das Alkoholat löst sich unter Entfärbung und gleichzeitig scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab[17]). Auch hier wurde die Lösung nicht weiter analysiert Sie färbt sich beim Stehen an der Luft blauviolett. In gleicher Weise behandelte ich Di-(dibenzoylmethan)-Ferriäthylat und Di-(dibenzoylmethan)-Ferribenzylat. Auch hier verlief die Einwirkung in gleicher Richtung.

c) o-Phenylendiamin.

Ich übergoß je 1.5 g von Di-(dibenzoylmethan)-Ferrimethylat, Di-(dibenzoylmethan)-Ferriäthylat und Di-(dibenzoylmethan)-Ferribenzylat mit je einer Lösung von 3 g o-Phenylendiamin in getrocknetem Benzol. In gleicher Weise behandelte ich 1.5 g Dibenzoylmethan-Eisen(III). Stets konnte ich das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Eine Schmelzpunktbestimmung lieferte immer den Schmelzpunkt des Ausgangskomplexsalzes.

---

[17]) Vergleiche das auf Seite 15 Gesagte!

Lebenslauf.

Am 16. August 1909 wurde ich, *Wilhelm Seebode,* als Sohn des Oberlehrers *Daniel Seebode* und seiner Ehefrau *Anna,* geb. Renner, in Landau in der Pfalz geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch bezog ich im August 1920 das Humanistische Gymnasium Landau, das ich nach bestandener Reifeprüfung im März 1929 verließ.

Im Sommer-Semester 1929 immatrikulierte ich mich an der Universität München zum Studium der Naturwissenschaften. Im Winter-Semester 1930/31 bezog ich die Universität Heidelberg, um mich ganz dem Studium der Chemie zu widmen. Dieses setzte ich seit dem Sommer-Semester 1931 an der Universität Würzburg fort. Dort legte ich am 28. Juli 1932 das erste, am 31. Oktober 1933 das zweite Verbandsexamen ab.

Mit vorliegender Arbeit war ich von November 1933 bis November 1935 beschäftigt. Seit 1. November 1933 versehe ich die Analysenausgabe des Chemischen Instituts als Hilfskraft.